

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01287169 A**

(43) Date of publication of application: **17.11.89**

(51) Int. Cl

C08L 83/06

C08K 3/22

C08K 7/08

(21) Application number: **63080456**

(71) Applicant: **TOSHIBA SILICONE CO LTD**

(22) Date of filing: **01.04.88**

(72) Inventor: **NAGAOKA HISAYUKI**

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, capable of assuming white color or bright color, having stabilized electric semiconductivity and suitable as well covering materials, such as clean room, by using a metallic oxide as an electrically conductive filler and further blending a volatile organic compound, etc., in specified amounts.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending (A) 100pts.wt. polyorganopolysiloxane having hydroxyl groups

and/or alkoxy groups linked to silicon atom in one molecule and 500W50,000cSt viscosity with (B) 10W850pts. wt., preferably 50W700pts.wt. metallic oxide based electrically conductive powder or fiber (e.g. potassium titanate subjected to surface treatment with antimony oxide-tin oxide) assuming white color or bright color, (C) 0.1W30pts.wt. crosslinking agent, (D) 0W5pts.wt. crosslinking catalyst (e.g. iron octoate) and (E) 1W500pts.wt., preferably 3W300pts.wt. volatile organic solvent (e.g. toluene) having 30W300°C boiling point.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-287169

⑫ Int. Cl.⁴C 08 L 83/06
C 08 K 3/22
7/08

識別記号

LRX
CAM
CAM

府内整理番号

6609-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)11月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 導電性シリコーンゴム組成物

⑮ 特願 昭63-80456

⑯ 出願 昭63(1988)4月1日

⑰ 発明者 長岡 久幸 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内

⑰ 出願人 東芝シリコーン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号

⑰ 代理人 弁理士 諸田 英二

明細書

(発明の技術分野)

本発明は導電性シリコーンゴム組成物に関し、詳細には導電性フィラーとして金属酸化物を用い、さらに揮発性有機化合物を配合することで白色または明彩色を呈しさらには経時に安定した半導電性を示す室温硬化型の導電性シリコーンゴム組成物に関するものである。

(発明の技術的背景とその課題)

コンピューターを中心とする電子機器の製造あるいはそれらの心臓部となるICやLSI等の半導体を製造する場合に、静電気による放電破壊や塵埃の付着を防ぐため、クリーンルームなる清浄室が必要であり、最近急速に整備されつつある。

このクリーンルーム内の壁や床には帯電防止した壁材や床材が使われており、これらの難ぎ目にシリコーン系のシール材等が使われていたが、これらのシール部分は帯電して塵埃の付着が起こるため、カーボン系や金属系の導電性シール材が使われる傾向にある。

しかしながら、このクリーンルームに使われて

1. 発明の名称

導電性シリコーンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 (A) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合せる水酸基および/またはアルコキシ基を有するポリオルガノシロキサン 100重量部、
(B) 白色または明彩色を呈する金属酸化物系導電性の粉末または纖維10~850重量部、
(C) 架橋剤 0.1~30重量部、
(D) 架橋触媒 0~5重量部および
(E) 挥発性有機溶剤 1~500重量部から成ることを特徴とする室温硬化型導電性シリコーンゴム組成物。
- 2 (A) 成分の25°Cにおける粘度が500~50,000 cStである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 発明の詳細な説明

いる壁材や床材の色調は、白色系や明彩色系であるのに対して、導電性シール材は一般にカーボン系や金属系であることから、これらの色調は黒色や褐色の暗い色であり、従って良くマッチングせず美観を損ねるという問題がある。さらに、塵埃の付着防止には、カーボン系や金属系の導電性シール材が持つ高い導電性は不要であり、中間の導電性である半導電性で十分であり、逆に、高い導電性シール材によるシールは放電破壊を起こしかねず、危険であるという懸念もある。

(発明の目的)

本発明の目的は、上記の問題を解決し、導電性フィラーを用いて、縮合型液状シリコーンゴム組成物の硬化物を導電性にならしめ、かつその色彩は白色ないしは明彩色を呈し、またその導電性は半導電性を安定して発現し得る室温硬化型の導電性シリコーンゴム組成物を提供することである。

(発明の構成)

本発明者は、このような目的を達成すべく、観察検討の結果、導電性フィラーとして白色または

- 3 -

°Cにおける粘度は 100~100,000 cSt の範囲が好ましく、さらに好ましくは 500~50,000 cSt の範囲である。粘度が 100 cSt 未満では硬化後のゴム状弹性体の伸びが十分でなく、また機械的強度にも劣るものとなり、100,000 cSt を超えると組成物の粘度が高くなり過ぎて使用する際の作業性や加工性に劣ってしまう。

また、ジオルガノポリシロキサンのケイ素原子に直接結合している有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基；2-フェニルエチル基などのアラルキル基；3,3,3-トリフルオロアロプロピル基、クロロエチル基、β-シアノエチル基、アーアミノプロピル基のような 1価の置換炭化水素基等が例示されるが、合成の容易さからメチル基、ビニル基またはフェニル基が一般的に有利である。その中でもメチル基は、原料中間

- 5 -

明彩色の金属酸化物（粉末または纖維状）を用いて、さらに揮発性有機化合物を配合することによって、硬化後変色せずに白色または明彩色を呈し、さらには半導電性を安定して発現することを見いだし、本発明を成すに至った。

すなわち本発明は、

(A) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合せる水酸基および／またはアルコキシ基を有するポリオルガノシロキサン 100重量部、

(B) 白色または明彩色を呈する金属酸化物系導電性の粉末または纖維 10~850重量部、

(C) 架橋剤 0.1~30重量部、

(D) 架橋触媒 0~5重量部および

(E) 挥発性有機溶剤 1~500重量部

から成ることを特徴とする室温硬化型導電性シリコーンゴム組成物である。

本発明で用いられる A 成分は、通常この種の室温で硬化しうる縮合型ポリシロキサン組成物に用いられるベースポリマーとなるもので、硬化後のゴム状弹性体に優れた機械的性質を与えるため 25

- 4 -

体が最も容易に得られるばかりでなく、硬化後のゴム状弹性体の物性的バランスを有利にするので、全有機基の 85% 以上がメチル基であることが好ましく、実際的にはすべての有機基がメチル基であることがさらに好ましい。

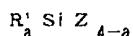
分子の形状は実質的に直鎖状のものが好ましいが、その中には分岐状のものも含まれてよいことは当然である。分子鎖両末端は実質的に水酸基がよいが、その中の 1 部を加水分解性の基であるアルコキシ基で置換したものも含み得る。

本発明で用いられる B 成分は、この組成物に白色または明彩色の色調を添えると共に、半導電性を付与するために必須の成分であり、酸化アンチモニー酸化スズで表面処理したチタン酸カリウムあるいは酸化アンチモニー酸化スズで表面処理した酸化チタンなどがある。形状は粒子状、フレーク状および纖維状などのいずれでも良い。この B 成分の使用量は、A 成分 100重量部に対して 10~850重量部であることが必要であり、さらに好ましくは 50~700重量部である。10重量部未

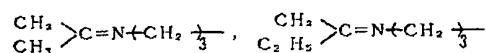
- 6 -

満では安定した導電性が得られず、また 850重量部を超えると使用時における組成物の作業性が劣ってしまい、好ましくない。

本発明で用いられるC成分は、A成分の末端水酸基との縮合反応によってゴム状弹性体に硬化させるためのもので、一般式



(式中、R'は1価炭化水素基、Zは加水分解性基、aは0~2の整数を示す)で表されるシランまたはその部分加水分解結合物である。R'としてはA成分の有機基として例示したのと同じもののほか



などで示されるイミノアルキル基等が挙げられる。

次に、Zで示される加水分解性基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基；イソプロペニル基、1-エチル-2-メチルビニ

- 7 -

メチルトリ（メチルエチルケトキシム）シラン、ビニルトリ（メチルエチルケトキシム）シランなど、およびその部分加水分解物が例示される。またヘキサメチルーピス（ジエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、テトラメチルジアチルーピス（ジエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、ヘプタメチル（ジエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、ベンタメチルートリス（ジエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、ヘキサメチルーピス（メチルエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、テトラメチルーピス（ジエチルアミノキシ）モノ（メチルエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサンのような環状シロキサンなども例示される。このように、架橋剤はシランおよび／またはシロキサン構造のいずれでもよく、またそのシロキサン構造は直鎖状、分岐状および環状のいずれでもよい。さらに、これらを使用する際には1種類に限定される必要はなく、2種以上の併用も可能である。

このC成分の添加量は、A成分 100重量部に対

ルオキシ基などのアルケニルオキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基などのケトオキシム基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシリアルアミノ基などのアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基などのアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などのアミド基等が例示される。そして具体的な架橋剤としては、エチルシリケート、アロビルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリス（メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン、メチルトリプロペノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリ（アセトンオキシム）シラン、ビニルトリ（アセトンオキシム）シラン、

- 8 -

し 0.1~50重量部の範囲が適当である。0.1重量部未満ではこの組成物の製造の際あるいは貯蔵の際にゲル化を起こす現象があつて、目的とする組成物または硬化物が得られず、50重量部を超える際にはこの組成物の硬化が遅くなるとともに、得られた硬化物の導電性や弾性が損なわれる結果となるために好ましくない。

本発明で用いられるD成分は、A成分の水酸基とC成分との縮合反応に触媒作用を行うもので、オクタン酸鉄、ナフテン酸鉄、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクタン酸マンガン、オクタン酸スズ、ナフテン酸スズ、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛のような有機酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズモノオレエート、ジブチルスズジメトキシド、酸化ジブチルスズのような有機スズ化合物；テトラブチルチタネート、テトラブチルジルコネートのような金属アルコレート；ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシビス

- 10 -

(エチルアセトアセタト) チタン、1,3-プロパンジオキシビス(アセチルアセトナト) チタン、1,3-プロパンジオキシビス(エチルアセトアセタト) チタンのようなチタンキレート； α -アミノプロピルトリエトキシラン、N-(β -アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシランなどのアミノアルキル基置換アルコキシラン；ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンなどのアミン類；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテートなどの第四級アンモニウム塩等が例示される。これらの使用は1種類に限定されるものではなく、2種以上を併用することができる。このD成分の添加量は、A成分100重量部に対して0～5重量部の範囲から組成物の使用条件に合わせて選択され、通常0.01～2.5重量部の範囲が好ましい。C成分の種類によって、このD成分を添加しなくて済む場合もあるが、D成分を必須とする系においては一般に0.01重量部未満になると硬化に長時間を要し、導電性の発現

- 11 -

エチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソブロバノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブロキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールのようなアルコール系溶剤；ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジフェニルシリコサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサンなどの環状シリコサン系溶剤；ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘプタメチルフェニルシリコテトラシロキサン、ヘプタメチルビニルシリコテトラシロキサン、デカメチルシリコペンタシロキサンなどの環状シリコサン系溶剤等が例示される。このE成分の添加量は、A成分100重量部に対して1～500重量部、さらに好ましくは3～300重量部である。1重量部未満では、一定期間貯蔵した後で硬化したゴムの導電性が大きく変化し、場合によっては絶縁性になるなどの予期しない現象が生じたりするなどの不都

- 13 -

が遅れることになり、また5重量部を超えると、硬化時間が短くなり過ぎて作業性が損なわれると共に、硬化物の弾性や耐熱性が劣ることになり、好ましくない。

本発明で用いられるE成分は、本発明の組成物の導電性を経時的に安定化させ、かつ加工および成形時の作業性を改善するためのものである。かかるE成分は常圧における沸点が30～300°Cの範囲のものから選ばれる。このような有機溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、ナフサ、ミネラルスピリット、石油ベンジンのような炭化水素系溶剤；クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、パーカルオロプロパンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤；プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレンギリコールジエチルエーテルのようなエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アルミのようなエステル系溶剤；アセトン、メチル

- 12 -

合があり、500重量部を超えると充填剤の沈降や硬化後の収縮が大きくなり、また硬化時に不必要的有機溶剤の揮散があったり、一度の適用で所望の厚さが得られないなどの不都合があり、好ましくない。

本発明の組成物は、上記のA～E成分を常法により均質に分散・混合して得られる。例えば、A成分を万能混練機またはニーダーなどに仕込み、BおよびC成分を数回に分けて添加・混合を繰り返し、均一に分散させる。このとき、分散性の向上、経時変化の少ないものとするために、A成分の一部分の仕込みを残しておき、BおよびC成分の全量を添加した後に残りのA成分を添加することも可能であり、またそれら混合物を三本ロールに通したり、加熱混練をするなども許されることである。こうして得られた均質な混合物が室温付近に冷却されてから、架橋剤や有機溶剤が添加される。

次に、本発明の組成物は、その包装形態として1包装形または2包装以上の多包装形にもなし得

- 14 -

るものである。

さらに、本発明に用いられる成分以外にも、シリコーンゴム組成物に通常用いられているシリカ系充填剤、可塑剤、耐熱添加剤、難燃化剤、加工助剤などを必要に応じて、本発明の目的を阻害しない範囲内で適宜使用することができる。

(発明の効果)

上記した組成からなる導電性シリコーンゴム組成物の、室温硬化して形成されるゴム状弾性体は、白色または明彩色の色調を呈し、安定した半導電性を有するものである。従って、本発明の組成物を、クリーンルーム等の壁材や床材の接着目シール材、およびこれらの基材の表面導電性塗料、電子機器の静電気防止剤、および静電複写機のゴムロールの静電気防止層などに適用することで、炭素系あるいは金属系導電性シリコーンゴム組成物の適用時に見られた美観を損ねる問題は解消し、さらに半導電性を安定して発現するために、静電気による帯電の防止または集塵の防止などに大きな効果を持つものである。

- 15 -

を調べた結果を第1表に示した。表面抵抗はHIOKIデジタルハイテスター#3223を用いて測定した。

なお、上記の組成からキシレンを除いて、同様の条件で調製を行い、組成物を得、同様に硬化させたシートの色調および表面抵抗値も第1表に併せて示した。

第1表

組成物	貯蔵期間	色調	表面抵抗(Ω)
1	初期	青灰色	2×10^6
	6ヶ月後	青灰色	3×10^6
0	初期	青灰色	1×10^{10}
	6ヶ月後	青灰色	6×10^{10}

実施例 2

25°Cにおける粘度が 500 cSt の α , オージヒドロキシジメチルポリシロキサン 100部、平均粒子径が 0.2~0.3 μm であり、酸化アンチモン-

(発明の実施例)

以下において、実施例を掲げ、本発明を詳細に説明する。なお、実施例中、部とあるのは重量部を表すものとする。

実施例 1

25°Cにおける粘度が 5,000 cSt の α , オージヒドロキシジメチルポリシロキサン 100部に、平均粒子径が 0.1μm であり、酸化アンチモン-酸化スズで表面処理した酸化チタン(青灰色) 483 部を 3回に分けて添加・減圧混練して、ベースコンパウンドを調製した。これにキシレン25部、架橋剤のメチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン 12.2部、および架橋触媒のジブチルスズジラウレート 0.10 部を添加して減圧密閉下で混練を行い、組成物 1 を得た。この組成物の半分を 20°C, 55% RH の条件下 7日間硬化させ、厚さ 2mm のシート硬化物を得た。残り半分の組成物については、空気を遮断した 1 包装形態で 6カ月間常温貯蔵の後、同様の条件下でシート硬化物を得た。これらの硬化物の色調および表面抵抗

- 16 -

酸化スズで表面処理した酸化チタン(白(青)色) 485 部、キシレン 22.7 部、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン 7.6 部、ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン 4.8 部、およびジブチルスズジラウレート 0.05 部とから実施例 1 と同様にして組成物 2 を調製し、調製直後および 6カ月後の色調と表面抵抗値を測定したところ、第2表の結果が得られた。

第2表

組成物	貯蔵期間	色調	表面抵抗(Ω)
2	初期	白(青)色	8×10^6
	6ヶ月後	白(青)色	6×10^6

実施例 3

25°Cでの粘度が 3,000 cSt の α , オージヒドロキシジメチルポリシロキサン 100部、平均繊維長 10~20 μm、繊維径 0.2~0.5 μm であり、酸化アンチモン-酸化スズで表面処理したチタン酸カリウム(白(緑)色) 150部、トルエン 20部、

- 18 -

ビニルトリメトキシシラン 6.0部、および酸化ジブチルスズ 0.10部とから実施例1と同様な方法で組成物3を調製し、調製直後および6ヶ月後の色調と表面抵抗値の測定結果を第3表に示した。

第3表

組成物	貯蔵期間	色調	表面抵抗(Ω)
3	初期	白(緑)色	2×10^7
	6ヶ月後	白(緑)色	1×10^7

実施例 4

25°Cでの粘度が 6,000 cSt のα、ω-ジヒドロキシジメチルポリシロキサン 100部、平均粒子径 0.2 μm であり、酸化アンチモニー酸化スズで表面処理した酸化チタン(白(青)色) 260部、酢酸ブチル 15.0部、フェニルトリエトキシシラン 9.7部およびジブチルスズジオクトエート 0.10部とから実施例1と同様にして組成物4を調製し、

— 19 —

調製直後および6ヶ月後の色調と表面抵抗値の測定結果を第4表に示した。

第4表

組成物	貯蔵期間	色調	表面抵抗(Ω)
4	初期	白(青)色	2×10^7
	6ヶ月後	白(青)色	3×10^7

比較例

25°Cにおける粘度が 5,000 cSt のα、ω-ジヒドロキシジメチルポリシロキサン 100部、アセチレンブラック 100部、キシレン 60部、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン 20部、およびジブチルスズジラウレート 0.1部とから実施例1と同様な方法で組成物5を調製し、その色調と表面抵抗値を測定したところ、第5表の結果が得られた。

— 20 —

第5表

組成物	貯蔵期間	色調	表面抵抗(Ω)
5	初期	黒色	5

特許出願人 東芝シリコーン株式会社
代理人 弁理士 諸田 英二

— 21 —